

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

11, E5793-01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335888

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

---

(51)Int.Cl. C25D 3/02  
C25D 3/38  
C25D 5/08  
C25D 7/12  
H01L 21/288

---

(21)Application number : 10-142560

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : ITABASHI TAKESHI  
HASHIBA TOSHIO  
AKABOSHI HARUO  
FUKADA SHINICHI

---

(54) PLATING LIQUID AND PLATING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form wiring, or the like, which obviate the generation of voids and seams, and have reliability by stirring a plating liquid contg. a material reduced by the potential nobler than a reduction potential on a body to be plated with plating metal ions by using the liquid described above.

SOLUTION: The plating liquid is formed by incorporating the material reduced by the potential nobler than the reduction potential on the body to be plated with the plating metal ions, such as copper, at a concn. of about 0.0001 to 1 mol/l into the liquid. The amt. of the material reduced by the potential nobler than the potential of the plating metal included in the plating liquid or the reductant thereof, which is included in the plating metal deposited on the surface of the body to be plated, is preferably 10 ppm. The plating liquid is stirred by blowing gas during the course of executing plating by using this plating liquid or by using a stirrer. The additive material effective when the plating liquid is copper includes materials, such as hydrogen peroxide, ammonium persulfate and benzoquinone, which are nobler in the reduction potential than the potential of the electrodeposition of copper.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



導体端面からめっき反応が進行し、ピアホール格が収束体厚みの2倍以下の場合にはピアホール開口部は落がつてしまう。この場合もまた、ピアホール内部にはポイド状の空間が残り、基板の信頼性は著しく低下するため問題である。更に、ピアホール格が収束体厚みの2倍以上の場合、ピアホール開口部は閉塞されることは無いが、収束体表面に達した時のめっき形状はピアホール内部をまっすぐにしていたときの「円柱状」ではなく、「きのこ状」となってしまう。これはめっき反応が異方性を示さず、等方的に成長するためである。また、充填をせず、ピアホール内壁面に折曲させ、上下の導通をとる方法もあり、これは薄膜多層基板やビルドアップ基板では最も一般的な閉回路接続方法である。断面の模式図を図2に示した。めっき法によりこの様な形状のピアホール接続を行う場合には電界の集中しやすいピアホール上エッジ部の膜厚が厚くなってしまう、ピアホール底部のめっき膜厚を確保できず、信頼性の低い配線基板となってしまう。

【発明が解決しようとする課題】 上述したようにドライメタライズ法で微小穴内に金属を充填する場合には、其空率を留めた状態を使用するため、異質コンタが無く、またスルーゾットが低いという問題がある。また、スバツタ法等のいわゆるPVD法（物理気相成長法）では穴、溝の側壁に対するカバレッジ性が悪く、穴、溝内に金属が充填されない、いわゆるボイドが発生し、信頼性の低下をもたらす問題となっている。また、スパッタ法等PVD法に比べ穴、溝の側壁に対するカバレッジ性が若干良好であるとしていたCVD法では、形成した膜が不純物を多く含み、純度が低いという問題がある。純度の低下は電気抵抗の増大や、信頼性の低下をもたらす問題となっている。更に、CVD法では使用する原料が高価な化合物であるため、コスト面でデメリットが非常に大きい。一方、ワエツトメタライズ法で微小穴内に金属を充填する場合には、上述のように電気めっき法と無差別めっき法がある。電気めっきで微小穴、溝を充填する場合には、微小穴、溝の上面エッジ部に電界が集中するため、図3に示したように、入口が狭がり、内部にボイドが発生し易いという問題がある。配線密度の高密度化を達成するためには、微小穴では径が小さく深い穴（＝アスベクト比の大きい穴）、配線形成用の微小溝では径が小さく深い溝（＝アスベクト比の大きい溝）を充填する必要があるが、通常の電気めっき法を用いる限り、アスベクト比が大きいほどボイドは発生しやすい。電気めっき法を用いる場合には微小穴、溝の上面エッジ部へのめっき金属の折曲を抑制する必要がある。無電解めっき法を用いる場合には均一な折曲が期待できるが、図4に示したように、腐蝕時には中心部に腐蝕の「シューム」と呼ばれる空間ができる。このシュームはめっき液やその後の洗浄水等で汚染されている可能性があるた

め、その発生を抑制する必要があるが、通常の無電解めっき法では原理的に不可能である。また、充填をせず、ピアホール内壁面に折曲させ、上下の導通をとる方法もあり、これは薄膜多層基板やビルドアップ基板では最も一般的な閉回路接続方法である。めっき法によりこの様な形状のピアホール接続を行う場合には電界の集中しやすいピアホール上面エッジ部の膜厚が厚くなってしまう、ピアホール底部のめっき膜厚を確保できず、信頼性の低い配線基板となってしまう問題となっている。本発明の目的は、ボイド、シュームの生じにくいめっき液及びめっき方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】 本発明は、めっき金属イオンの被めっき体上での還元電位よりも、貴な電位で還元される物質を含むめっき液である。第2は、そのめっき金属イオンの被めっき体上での還元電位よりも、貴な電位で還元される物質の濃度が0.001mol/l～1mol/lであることを特徴とするめっき液である。第3は、めっき金属の純度を保つために、めっき液中に含まれるめっき金属よりも貴な電位で還元される物質または該物質の還元体の、被めっき体表面に折曲しためっき金属中に含まれる量が1.00mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とするめっき液である。第4は、それらめっき液を用いためっき方法で、めっきを行っている液中に、ガスを吹き込んだり、あるいは脱泡器等の機器を用いて機械的にめっき液を攪拌することを特徴とするめっき方法である。本発明のめっき液、めっき方法の応用は多岐に渡るが、ここではLSIのダラシンプロセスと前記ダラシンプロセス1種であるビルドアップ基板への実施形態を説明する。LSIダラシンプロセスの最終フローを断面模式図で図1に示した。シリコン基板上に絶縁層（酸化膜）を形成し、定義により穴または溝を形成する（図1a）。次いで、めっき金属と絶縁層との反応やめっき金属が絶縁層内へ拡散することを防止するため、絶縁層表面にバリヤー層を形成する（図1b）。バリヤー層としては、TiNやTa、W等の高融点金属が用いられる場合が多い。バリヤー層形成後、電気めっきを施すために基板全面にシューム層を形成する。シューム層の形成には、一般的にスパッタ法が用いられる（図1c）。その後、このシューム層を削ぐ。電気めっきにより穴、溝を埋め込む。この方法では穴、溝のエッジ部に電界が集中し、穴、溝が充填される以前に穴、溝の入口が狭がり、十分に充填されずボイドが残ることになる。しかし、本発明のめっき液を用いることによりボイドの発生は完全に回避することができ、本発明のめっき液には、めっき金属イオンより貴な電位で還元される添加剤が含まれているため、めっき反応の電位で添加剤は還元される。めっき液中で被めっき体表面（カソード）とアノードの間に流れた電気流（クーロン流）に対する、折曲しためっき金属の化学当量を電流効率と称するが、この様な添加剤を含む場合

には電流効率は1以下となる。ちなみに、流れた電流の全てがめっき反応に使われた場合の電流効率は1であり、副反応によりめっき反応以外に電流が消費された場合の電流効率は1以下となる。この様に、自らが被めっき体表面で還元され、電流効率を低下させる添加剤を含む本発明のめっき液を用いた場合には、溝の充填に大きな効果を発現させることが可能である。溝の充填に比べて、穴、溝の内壁面およびそれ以外の基板表面といった、全てのシューム層表面で添加剤の還元反応がめっき金属の還元反応が同時に進行し、電流効率は1よりもかなり小さな値となる。しかし、しばらくの時間、一般的には数秒間が経過すると穴、溝内壁面の電流効率は1に近い値となり、穴、溝内壁面以外の基板表面に比べ電流効率は大きな値となる。すなわち、数秒後、穴、溝内壁面でのめっき反応の電流効率が1に近い値となるのに対し、穴、溝内壁面以外の表面でのめっき反応の電流効率はあまり上昇せず、依然として1以下の小さな値となる。一定時間経過後のめっき反応の電流効率は

穴、溝内壁面>それ以外の表面  
となるのである。これは添加剤の還元反応が、物質供給促進になることによる。すなわち、めっき開始時では穴、溝内にあるめっき液中にもバルクのめっき液と同量の添加剤が含まれているが、めっき開始後、穴、溝内のめっき液は徐々に穴、溝の開口部から穴、溝内へのめっき液の供給はほとんど断絶にすることになるが、電流還元による消費に近い値にないため、穴、溝内のめっき液中の添加剤濃度はほとんど0となり、めっき反応の電流効率は1に近い値となる。これに対し、穴、溝内壁面以外の表面では、添加剤はスムーズに供給されるため、めっき反応の電流効率は1以下の値となり、穴、溝内壁面でのめっき反応の電流効率は穴、溝内にあるめっき液の濃度を大きくすることにより、穴、溝内壁面以外の表面への添加剤の供給はよりスムーズになるが、一方、穴、溝内のめっき液は徐々にめっき液を消費することにより、穴、溝内壁面でのめっき反応の電流効率は穴、溝内壁面以外の表面でのめっき反応の電流効率的に大きくすることができ、めっき反応の電流効率を、穴、溝内壁面>それ以外の表面」とすることにより、めっき膜厚は穴、溝内壁面へ折曲しためっき膜厚>それ以外の表面に折曲しためっき膜厚」とすることができ、以上の作用機構により、めっき過程では図4dに示したように、穴、溝内に電気的にめっき折曲が残り、穴、溝内のめっき膜厚がその他の表面のめっき膜厚に比べ大きくなる。その結果、シュームやボイドが残らず、図1eのように穴、溝内は完全に充填される。本発明を用いることにより、従来の不可能であったアスベクト比の大きい穴、溝を充填可能になるのである。更に、本発明のビルドアップ基板への実施の形

態を説明する。ビルドアップ基板の場合でも、めっきにより、閉回路接続用のピアホールを完全に充填する場合には、上述のLSIダラシンプロセスの場合と同様である。従って、ここではめっきによりピアホールを完全に充填しない場合のめっき方法について記載する。先ず図5aに断面の概略図で示したように、ガラスエポキシ等で形成した内層回路基板表面にビルドアップの絶縁層を形成し、ピアホールを形成する。その後、基板全面に薄く無電解めっきを施すか、一般に「タイレフトレーチング」と称される、絶縁基板表面に直接電気めっきを可能にする特殊な前処理を施し（図5b）、基板表面全体を導通化させ、電気めっきを行う。通常のめっき液を用いた場合には、めっき後のピアホール部の断面形態は図2のように、ピアホール入口のエッジ部のめっき膜厚が小さく、ピアホール底部のめっき膜厚が大きくなり、信頼性を確保するためにめっき膜厚全体を厚くすることが考えられるが、ビルドアップ基板ではめっきで形成した導通性、エッチングして回路を形成するため、基板表面のめっき膜厚の増加はエッチング精度の低下をもたらす問題である。本発明を用いた場合には表面のめっき膜厚を増加させることなく、ピアホール底部のめっき膜厚を大きくすることができ、すなわち、めっき反応の電流効率が、ピアホール内のカソードに比べ大きくなるためである。これは、上述のLSIダラシンプロセスの場合と同様、添加剤の還元反応が物質供給促進にすることによる。ピアホール内のめっき液中の添加剤はめっき開始後、すぐに還元消費されてしまい、めっき反応の電流効率は1に近い値に上昇するが、表面の添加剤はバルクより十分に供給され、電流効率は低いままである。従って、めっき液を攪拌する効果も、LSIダラシンプロセスの場合と同様に期待できる。以上の効果により、めっき後の基板断面は図5cの様にピアホール内部の特に底部に近い部分のめっき膜厚が、基板表面のめっき膜厚に比べ大きいという、信頼性特性においては非常に有利な構造となる。以上の効果は、めっき金属イオンの還元電位よりも貴な電位で還元される物質を含むめっき液であればどのようなめっき液でも良く、金属の組成やめっき液の組成によらない、添加剤の濃度としては、添加剤の還元反応が物質供給促進になる範囲であり、通常、0.001mol/l～1.0mol/l程度の範囲である。添加剤の組成としては、めっき液により異なるため規定はできないが、電気抵抗やめっき膜の厚さなどの特性が問題となる場合が多く、その場合には添加剤の還元体または添加剤自身が多量にめっき液中に投入する事は避けるべきである。液中に多量に投入する添加剤としては金属イオンが考えられるが、添加剤として金属イオンを用いるのは、上記のような特性が問題となる場合には避けたい方が望ましい。特に、めっき金属が銅の場合には有効な添加剤としては過酸化水素、過硫酸アンモニウム、ペン

ソキノノ類であつて、斜上での還元電位が銅の電析の電位より貴な物質等がある。そのようなベンソキノノ類としては、1. 4-ベンソキノノ、マチル-1, 4-ベンソキノノ、2. 5-ジメチル-1, 4-ベンソキノノ、3. 3-ジメチル-1, 4-ベンソキノノ、トリマチル-1, 4-ベンソキノノ、2-メチル-5-イソプロピル-1, 4-ベンソキノノ、ヒドロキシ-1, 4-ベンソキノノ、2. 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンソキノノ、2. 5-ジヒドロキシ-3, 6-ジクロロ-1, 4-ベンソキノノ、2. 5-ジメトキシ-1, 4-ベンソキノノ、2. 5-ジエトキシ-1, 4-ベンソキノノ、クロロ-1, 4-ベンソキノノ、2. 3-ジクロロ-1, 4-ベンソキノノ、2. 5-ジクロロ-1, 4-ベンソキノノ、2. 6-ジクロロ-1, 4-ベンソキノノ、7-クロモ-1, 4-ベンソキノノ、2. 5-ジクロモ-1, 4-ベンソキノノ、2-クロロ-5-メチル-1, 4-ベンソキノノ、1. 2-ベンソキノノ、マチル-1, 2-ベンソキノノ、4-カルボキシル-1, 2-ベンソキノノ、4-カルボエトキシ-1, 2-ベンソキノノ、3-ヒドロキシ-1, 2-ベンソキノノ、3-ヒドロキシ-5-カルボキシル-1, 2-ベンソキノノ、チトラクロロ-1, 2-ベンソキノノ、チトラクロモ-1, 2-ベンソキノノ、チトラクロキネ-1, 4-チナトキネ、1. 4-チナトキネ-2, 1, 4-チナトキネ、9. 10-チナトキネ、9. 10-チナトキネ-1, 8-ジスルフォネイト、9. 10-チナトキネ-1, 8-ジスルフォネイト、9. 10-チナトキネ-1, 5-ジスルフォネイト、5. 8-キリンキネがある。また、めつき方法としては、前述したようにめつき液を脱析することでは可能であるため、めつき中にめつき液を脱析することは非常に有効である。以下、本発明を実施する具体例について述べる。尚、これらの絶縁材料の形状、材質や導体金属の形状は本発明を限定するものではない。

【発明の実施の形態】本発明を実施するに当たり以下の基板および処理液を用いた。

・【基板1】シリコン基板上に $\text{SiO}_2$ 絶縁層を $1\mu\text{m}$ 形成し、この $\text{SiO}_2$ 絶縁層に定法のドライエッチングにより幅 $0.2\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ の穴を加工した。次いで、スバッタ法によりT $\alpha$ のバリヤー層を、穴の側壁部で $30\text{nm}$ になるように形成し、さらにスバッタ法で銅シート層を、穴側壁で $30\text{nm}$ になるように形成した基板。

・【基板2】シリコン基板上に $\text{SiO}_2$ 絶縁層を $1\mu\text{m}$ 形成し、この $\text{SiO}_2$ 絶縁層に定法のドライエッチングにより幅 $0.2\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ の溝を加工した。次いで、スバッタ法によりT $\alpha$ のバリヤー層を、溝の側壁部で $30\text{nm}$ になるように形成し、さらにスバッタ法で銅

シート層を、溝側壁で $30\text{nm}$ になるように形成した基板。

・【基板3】シリコン基板上に $\text{SiO}_2$ 絶縁層を $1\mu\text{m}$ 形成し、この $\text{SiO}_2$ 絶縁層に定法のドライエッチングにより幅 $0.2\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ の穴を加工した。次いで、さらに $\text{SiO}_2$ 絶縁層を $1\mu\text{m}$ 形成したこの $\text{SiO}_2$ 絶縁層に定法のドライエッチングにより幅 $0.2\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ の溝を加工した。この基板では、一部分で上層の溝と、下層の穴が重なった形になっており、いわゆるデュアルダブリンの形態になっている。その後、スバッタ法によりT $\alpha$ のバリヤー層を、穴と溝の側壁部で $30\text{nm}$ になるように形成し、さらにスバッタ法で銅シート層を、穴と溝側壁で $30\text{nm}$ になるように形成した基板。

・【基板4】ガラスエポキシ基材上に厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔を有する銅張り銅箔板表面に、エッチングレジストを形成し、エッチングにより銅パターンを形成した。その後、エッチングレジストを剥離後、銅パターン表面を化学的に酸化し、酸化する、いわゆるブラウンオキシайд処理を施した基板。

・【基板5】セラミックグリーンシート表面に、銅ペーストを所定のパターンにスクリーン印刷して $15\mu\text{m}$ 程度とし、同時焼成したセラミック配線基板。

・【基板6】ポリイミド表面に、スバッタリングによりクロモを厚さ $0.05\mu\text{m}$ 、次いで銅を厚さ $5.0\mu\text{m}$ 、更にクロモを厚さ $0.05\mu\text{m}$ 形成後、表面にエッチングレジストを形成し、エッチングによりクロム/銅/クロムの3層構造パターンを形成した基板。

・【電気めっき液】

銅酸銅・・・75g/l  
過硫酸・・・100ml/l

添加剤・・・各実施例中に記載

・【電気ニッケルめっき液】

硫酸ニッケル・・・280g/l  
塩化ニッケル・・・45g/l

ほう酸・・・40g/l  
添加剤・・・各実施例中に記載

（実施例1）φ8インチの基板1を用いた。めつき液

は、上記電気めっき液に添加剤として過酸化水素を $0.01\text{mol/l}$ の濃度になるように加えたものを用いた。基板を銅箔水にて洗浄後、過酸化水素を添加した銅箔40リットルの電気めっき液中に浸漬し、電流密度 $0.8\text{A/dm}^2$ で、5分間めつきを行った。この時、めつき液はめつき槽外部の過アルターとの間を、毎分50リットルの循環中で循環しており、この循環流によりめつき液は十分に攪拌されている。5分のめつき後、基板をめつき液より取り出し、φ $0.2\mu\text{m}$ の穴へのめつき銅厚め込み性を評価した。100穴以上の穴を断面観察した結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上の結果

より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めつきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめつきを行い、めつき開始30秒後、基板をめつき液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめつき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめつき膜厚は表面のめつき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめつき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況が発現できることが明らかとなった。

（実施例2）φ8インチの基板1を用いた。めつき液は、上記電気めっき液に添加剤として1, 4-ベンソキノノを $0.01\text{mol/l}$ の濃度になるように加えたものを用いた。基板を銅箔水にて洗浄後、ベンソキノノを添加した総厚40リットルの電気めっき液中に浸漬し、電流密度 $0.8\text{A/dm}^2$ で、5分間めつきを行った。この時、めつき液はめつき槽外部の過アルターとの間を、毎分50リットルの循環中で循環しており、この循環流によりめつき液は十分に攪拌されている。5分のめつき後、基板をめつき液より取り出し、φ $0.2\mu\text{m}$ の穴へのめつき銅厚め込み性を評価した。100穴以上の穴を断面観察した結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上の結果より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めつきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめつきを行い、めつき開始30秒後、基板をめつき液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめつき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめつき膜厚は表面のめつき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめつき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況が発現できることが明らかとなった。

（実施例3）めつき液に加える添加剤をマチル-1, 4-ベンソキノノとした以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めつきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめつき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況が発現できることが明らかとなった。

内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況が発現できることが明らかとなった。

（実施例4）めつき液に加える添加剤を2, 5-ジメチル-1, 4-ベンソキノノとした以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めつきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめつき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況が発現できることが明らかとなった。

（実施例5）めつき液に加える添加剤を2, 3-ジメチル-1, 4-ベンソキノノとした以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めつきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめつき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況が発現できることが明らかとなった。

（実施例6）めつき液に加える添加剤をトリマチル-1, 4-ベンソキノノとした以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めつきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめつき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況が発現できることが明らかとなった。

が明らかとなった。

(【実験例 1】めっき液に加える添加剤を 2-メチル-5-イソプロピル-1,4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実験例 2 と同様な条件で行った。その結果、すべの穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微欠穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき電圧 3.0 V 秒後、基板表面より取り出し、断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率より高くなるということが発現できることが明らかとなった。

(実施例 8) めっき液に加える添加剤をヒドロキシノール、4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様の焼付を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ボイラ等の穴柄は無いことがわかった。以上より、本発明は酸/穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、めっき速度により埋め込まれる過程を監視した。上記と同様な条件で行っためっきを行い、穴の開封 3.0 秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき厚度はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき厚度は表面のめっき厚度の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機序である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率がより高くなるという状況を発現できることが明らかとなった。

〔実施例 9〕 めっき液に加える添加剤を 2.5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様な操作を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始 3.0 秒後、基板表面つき液中より取り出し、断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜はほとんど均一に付着しているのに対し、穴内のめっき膜は表面のめっき膜厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上述の添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機序である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率より高くなるという状態を實現できることが明らかとなった。

〔実施例 10〕 めっき液に加える添加剤を 2.5-ジヒ

ドロキシ3, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノンと  
した以外は、すべて実験例2と同様な扱いを行った。  
その結果、すべての穴で樹脂が完全に埋め込まれており、ポ  
イド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明  
は微孔穴への樹脂の詰め込みに対し、非常に有効であるこ  
とが分かった。更に、熱めっきにより埋め込まれる過程  
を観望した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき  
時間を30秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面  
を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめ  
っき樹脂はほとんど増加していないのにに対し、穴内のめ  
っき樹脂は表面のめっき樹脂の2倍程度になっているこ  
とがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いること  
により、本発明の作用機轉である、穴内のめっき反応の  
促進効果、表面のめっき反応の電流率より高くする、  
という状況を実現できると明らかとなった。

(実施例 1) めっき液に加える添加剤を 2、5-Jメスケーター 1、4-ペンソキノリンと以外には、すべて実施例 2 と同様な検診を行った。その結果、すべての穴で腐蝕が完全に抑え込まれており、ボルト等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は酸パイプの蝕の抑え込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めっきにより抑え込まれる過程を観察した。上記と同様な条件で行った場合、めっき開始 30 秒後、基板表面より液面より取り出し、穴断面を顕微鏡像により観察させた。その結果、基板表面のめっき厚はほとんど均一加しているのにに対し、穴内のめっき層は表面のめっき層の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加工能を含むめっき液を用いることにより、本発明的作用機構をある、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を発現させることが明らかとなった。

〔実施例1〕めっき液に加える添加剤を2、6-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノリンとした以外は、すべて実施例2と同様の検討を行った。その結果、すべての穴でめっき完全に認められており、ボイラ管の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は酸/水素の割合の調整に對し、非常に有効であることがわかった。更に、めっきにより認め込まれる過程を観察した。上記と同様の条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき槽より取り出し、穴内面を電圧顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚は表面の増し加の2倍程度になっていることがわかった。上記濃度増し加を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効果が、表面のめっき反応の電流効果よりも高くなるという状態を再現できることが明らかとなった。

〔実施例3〕めっき液に加える添加剤を2、5-エジトキシ-1,4-ベンゾキノリンとした以外は、すべて実施例2と同様の検討を行った。その結果、すべての穴で

鋼が完全、即ち込まれており、ボルト等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本実証は鋼が穴への鋼の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、鋼めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき時間は30秒後、基板をめっき液中より取り出し、表面に電子顕微鏡により観察していた。その結果、表面のめっき層はほとんど増加していないのに対し、穴内面のめっき層は表面のめっき層の2倍程度になっていることがわかった。上記結果を含まめっき液を用いることにより、本実証の作用機序である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を現出できることが明らかとなった。

(実験例 14) めっき液に加える添加剤をクロロ-1, 4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実験例 2 と同様な検討を行った。その結果、すべてのめっきが完全に埋め込まれた。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件で行うを行い、めっき開始 3.0 秒後、基板めっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を形成できることが明らかとなった。

(実施例 5) めっき液に加える添加剤を 2、3-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことが判り、非常に有効であることがわかった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始 30 秒後、基板をめっき液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の 2 倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を発現できるところことが明らかとなった。

(実施例 6) めっき液に加える添加剤を 2、5-ジクロロ-1,4,4'-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微細な穴の銅の埋め込

(8) 特開平11-33588

〔実施例17〕めっき液に加える添加剤を2、6-ジクロロ-1、4-ベンゾキノリンとした以外は、すべて実施例2と同様な鋭射を行った。その結果、すべての穴で鋭射が完全に阻められており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は鋭射への鋭の阻め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、鋭めっきにより阻め込まれる過剰を減らし、上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始90秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき厚は表面のめっき厚の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率がより高くなるという状態を再現できることが明らかとなった。

〔実施例18〕 めっき液に加える添加剤をプロモー1、4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれた。以上より、本発明は鋭く穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、めっき速度により埋め込まれる過剰を觀察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき厚は穴のめっき速度の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率がより高くなるという状態を発生できることが明らかとなった。

〔実施例19〕 めっき液に加える添加剤を2、5-ジプロモ-1,4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な検討を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は鋭く穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、めっき速度により埋め込まれる過剰を觀察した。上記と同様な

【実施例17】めっき液に加える添加剤を2、6-ジフルオロ-1、4-ベンゾキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な焼結を行った。その結果、すべての穴で解が完全に阻められており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は酸が穴への解の抑め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、解めつきにより抑め込まれる過量を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、其板をめっき液中より取り出し、断面を電子顕微鏡により観察することから、其板表面のめっき膜はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜は表面のめっき膜の2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用は極めて著である。穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を再現できることが明らかとなった。

な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液より取り出し、穴面前を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度に達していることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を再現できることが明らかとなった。

(実験例2.0) めっき液に加える添加剤を2-クロロ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノンの結果は、すべて実効性と同じ様な浸けを行った。その結果、すべての穴で材料完全に加膜は付けており、ポード等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件で行き行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき厚はほとんど増加していないのにに対し、穴内のめっき厚は表面のめっき厚の2倍程度になっていることがわかった。上記記載を例をなむめっき液を用いることにより、本発明のめっき液である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率がより高くなるという状態を現現できることが明らかとなった。

(実験例 2) 1) めっき液に加える添加剤を 1, 2-ベンゾキノンとした以外は、すべて実験例 2 と同様な装置を行っており、その結果、すべての穴で樹が完全に埋め込まれており、ポテン等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は酸ハレへの樹の埋め込みに対し、非常に有効であることがわかった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行なった。めっき開始 3.0 秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴内へのめっき厚がほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき厚が表面のめっき厚の 2 倍程度になつていことがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を発現できることが明らかとなつた。

(実施例2) めっき液に加える添加剤をメチル-1,2-エーソキシノソンの結果、すべて実施例2と同様めっきを行った。その結果、すべての穴で銅が完全に形成されており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微バ穴への銅のめっきに對し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっきによりめっきされる過程を觀察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により觀察した。

である。穴内のめつき反応の電流効率が、表面のめつき反応の電流効率よりも高くなるという状況を見現できることが明らかとなった。

(実施例29) めっき液に加入する添加剤を1、4-ナフトキノンとした以外は、すべて実施例2と同様な処置を行なった。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれていたものであり、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに對し、非常に有効であることが分かった。更に、めっきにより埋め込まれる過程を観望した。上記と同様な条件でめっきを行ない、めっき開始30秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していなかった。しかし、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になつてゐることがわかつた。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状態を発見することが明らかとなつた。

(実施例30) めっき液に加える添加剤を1.4-ナフ  
トキノン-2-スルホネートとした以外は、すべて実  
施例2と同様な操作を行った。その結果、すべての実  
施例完全に阻害は行っており、ポイド等の欠陥は無いこ  
とがわかった。以上より、本発明は酸ハッペルの阻害の  
点みに対し、非常に有効であることが分かった。更に、  
めっきのときにより阻害込まれる過程を観察した。上記と同  
様な条件でめっきを行い、めっき開始3.0秒後、基板を  
めっき液中より取り出し、断面面を電子顕微鏡により観  
察した。その結果、基板表面のめっき膜はほとんど均  
質であった。この点に対し、ハッペルは表面のめっき  
膜の2倍程度になつてゐることがわかった。上記添  
加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の作用  
機序である、ハッペルのめっき反応の電流効果が、表面のため  
きることで抑制されたとなつた。

(実施例 3) めっき液に加える添加剤を 9. 10- $\alpha$ -  
ノトラキノンとした以外は、すべて実施例 2 と同様な操  
作を行った。その結果、すべての穴で蝕が完全に抑め込  
まれており、ボイド等の欠陥は無いことがわかった。上  
より、本発明は微小穴への蝕の抑め込みに、非常に有  
効であることがわかった。更に、蝕めつきにより埋  
め込まれる過程を顕微鏡上、上記と同様な条件でめ  
つきを行い、めっき開始 30 秒後、基板をめっき液中より取  
り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結  
果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していない  
に對し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の 2 倍程  
度になっていることがわかった。上記添加剤を含むめ  
っき液を用いることにより、本発明の作用機構である、穴  
内めつき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流  
効率がより高くなるという状況を実現できることが明ら



かとなった。

〔実施例3.2〕めっき液に加える添加剤を9、10-ア  
ントラキノン-2-スルフォネイトとした以外は、すべ  
て実施例2と同様な検封を行った。その結果、すべての  
穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無  
いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の  
埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更  
に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記  
と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基  
板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡によ  
り観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとん  
ど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面の  
めっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上  
記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の  
作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面  
のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を発  
現できることが明らかとなった。

〔実施例3.3〕めっき液に加える添加剤を9、10-ア  
ントラキノン-2-スルフォネイトとした以外は、すべ  
て実施例2と同様な検封を行った。その結果、すべての  
穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無  
いことがわかった。以上より、本発明は微小穴への銅の  
埋め込みに対し、非常に有効であることが分かった。更  
に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察した。上記  
と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30秒後、基  
板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡によ  
り観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとん  
ど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面の  
めっき膜厚の2倍程度になっていることがわかった。上  
記添加剤を含むめっき液を用いることにより、本発明の  
作用機構である、穴内のめっき反応の電流効率が、表面  
のめっき反応の電流効率よりも高くなるという状況を発  
現できることが明らかとなった。

〔実施例3.4〕めっき液に加える添加剤を9、10-ア  
ントラキノン-1、8-ジスルフォネイトとした以外  
は、すべて実施例2と同様な検封を行った。その結果、  
すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の  
欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴  
への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分か  
った。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察し  
た。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30  
秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕  
微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚  
はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚  
は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわか  
った。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、  
本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効  
率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという  
状況を発現できることが明らかとなった。

ントラキノン-1、5-ジスルフォネイトとした以外  
は、すべて実施例2と同様な検封を行った。その結果、  
すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイド等の  
欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は微小穴  
への銅の埋め込みに対し、非常に有効であることが分か  
った。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察し  
た。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開始30  
秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を電子顕  
微鏡により観察した。その結果、基板表面のめっき膜厚  
はほとんど増加していないのに対し、穴内のめっき膜厚  
は表面のめっき膜厚の2倍程度になっていることがわか  
った。上記添加剤を含むめっき液を用いることにより、  
本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の電流効  
率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くなるという  
状況を発現できることが明らかとなった。

〔実施例3.6〕めっき液に加える添加剤を5、8-キノ  
リンキノとした以外は、すべて実施例2と同様な検封  
を行った。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込ま  
れており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上  
より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に  
有効であることが分かった。更に、銅めっきにより埋め  
込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを  
行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液中より取り  
出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、  
基板表面のめっき膜厚はほとんど増加していないの対  
し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度に  
なっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液  
を用いることにより、本発明の作用機構である、穴内の  
めっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率  
よりも高くなるという状況を発現できることが明らかと  
なった。

〔実施例3.7〕めっき液に加える添加剤を1、4-ベン  
ゾキノとしたし、そのめっき液中の濃度を0.0001mol  
/lとした以外はすべて実施例2と同様な検封を行っ  
た。ここでは、めっき液中の添加剤濃度が0.0001mol  
/lと低いため、スチラーを用いてめっき液を攪拌し、  
基板表面への添加剤の供給がスムーズになるよう、  
調整した。その結果、すべての穴で銅が完全に埋め込ま  
れており、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。尚、  
攪拌の有無で結果を比較したところ、攪拌した基板の方  
ではポイドは無く、良好な結果であったが、攪拌しない  
場合には、ポイドの発生が確認された。また、めっき液  
の攪拌をスチラーではなく、エアーを用いて行った。  
めっき液中に、φ0.5mmの穴を5mm<sup>2</sup>を併せつけた。  
外形φ5mmのデフロンチューブを入れ、空気を併せつ  
け、この状態で検封した結果、すべての穴で銅が完全  
に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわか  
った。以上より、本発明は微小穴への銅の埋め込みに対  
し、非常に有効であることが分かった。更に、銅めっき

により埋め込まれる過程を観察した。上記と同様な条件  
でめっきを行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液  
中より取り出し、穴断面を電子顕微鏡により観察した。  
その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加してい  
ないのに対し、穴内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の  
2倍程度になっていることがわかった。上記添加剤を含  
むめっき液を用いることにより、本発明の作用機構であ  
る、穴内のめっき反応の電流効率が、表面のめっき反  
応の電流効率よりも高くなるという状況を発現できるこ  
とが明らかとなった。

〔実施例3.8〕めっき液に加える添加剤を1、4-ベン  
ゾキノとしたし、そのめっき液中の濃度を1.0mol/lと  
した以外はすべて実施例2と同様な検封を行った。その  
結果、すべての穴で銅が完全に埋め込まれており、ポイ  
ド等の欠陥は無いことがわかった。以上より、本発明は  
微小穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効であること  
が分かった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を  
観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、めっき開  
始30秒後、基板をめっき液中より取り出し、穴断面を  
電子顕微鏡により観察した。その結果、基板表面のめ  
っき膜厚はほとんど増加していないのに対し、穴内のめ  
っき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっているこ  
とがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用いること  
により、本発明の作用機構である、穴内のめっき反応の  
電流効率が、表面のめっき反応の電流効率よりも高くな  
るという状況を発現できることが明らかとなった。

〔実施例3.9〕φ8インチの基板2を用いた。めっき液  
は、上記電気めっき液に添加剤として過酸化水素を  
0.01mol/lの濃度になるように加えたものを用い  
た。基板を超純水にて洗浄後、過酸化水素を添加した純  
水40リットルの電気めっき液中に浸漬し、電流密度  
0.8A/dm<sup>2</sup>で、5分間めっきを行った。この時、め  
っき液はめっき槽外部のろ過フィルターとの間を、毎分  
50リットルの循環量で循環しており、この循環量によ  
りめっき液は十分に攪拌されている。5分のめっき後、  
基板をめっき液より取り出し、幅0.2μmの溝へのめ  
っき細め込み性を評価した。100μm以上の溝を断面  
観察した結果、すべての溝で銅が完全に埋め込まれてお  
り、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上の結果  
より、本発明は微小溝への銅の埋め込みに対し、非常に  
有効であることがわかった。更に、銅めっきにより埋め  
込まれる過程を観察した。上記と同様な条件でめっきを  
行い、めっき開始30秒後、基板をめっき液中より取り  
出し、溝断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、  
溝内、溝断面のめっき膜厚はほとんど増加していないの  
に対し、溝内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度  
になっていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液  
を用いることにより、本発明の作用機構である、溝内の  
めっき反応の電流効率が、表面のめっき反応の電流効率  
よりも高くなるという状況を発現できることが明らかと

なった。

〔実施例4.0〕φ8インチの基板2を用いた。上記電気  
めっき液に、1、4-ベンゾキノを0.01mol/l  
の濃度になるように加えたものをめっき液として用い  
た。基板を超純水にて洗浄後、幅0.2μmの溝へのめ  
っき細め込み性を評価した。100μm以上の溝を断面  
観察した結果、すべての溝で銅が完全に埋め込まれてお  
り、ポイド等の欠陥は無いことがわかった。以上の結果  
より、本発明は微小溝とその下層の穴の断面  
に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわか  
った。更に、銅めっきにより埋め込まれる過程を観察し  
た。上記と同様な条件でめっきを行い、め  
っき開始30秒後、基板をめっき液中より取り出し、溝と  
その下層に形成された穴の断面を電子顕微鏡により観察  
した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加  
していないのに対し、溝およびその下層に形成された穴  
内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっ  
ていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用

いた。〔実施例4.1〕φ8インチの基板3を用いた。上記電気  
めっき液に、1、4-ベンゾキノを0.01mol/l  
の濃度になるように加えたものをめっき液として用い  
た。基板を超純水にて洗浄後、1、4-ベンゾキノを  
添加した純水40リットルの電気めっき液中に浸漬し、  
電流密度0.8A/dm<sup>2</sup>で、5分間めっきを行っ  
た。この時、めっき液はめっき槽外部のろ過フィルター  
との間を、毎分50リットルの循環量で循環しており、  
この循環量によりめっき液は十分に攪拌されている。5  
分のめっき後、基板をめっき液より取り出し、幅0.2  
μmの溝さらにその下層の穴へのめっき細め込み性を  
評価した。100μm以上の溝とその下層の穴の断面  
を観察した結果、すべての溝とその下層の穴の断面  
に埋め込まれており、ポイド等の欠陥は無いことがわか  
った。以上の結果より、本発明は微小溝とその下層に形  
成された穴への銅の埋め込みに対し、非常に有効である  
ことがわかった。更に、銅めっきにより埋め込まれる過  
程を観察した。上記と同様な条件でめっきを行い、め  
っき開始30秒後、基板をめっき液中より取り出し、溝と  
その下層に形成された穴の断面を電子顕微鏡により観察  
した。その結果、基板表面のめっき膜厚はほとんど増加  
していないのに対し、溝およびその下層に形成された穴  
内のめっき膜厚は表面のめっき膜厚の2倍程度になっ  
ていることがわかった。上記添加剤を含むめっき液を用



ることにより、本発明の非用膜層である、溝、穴内のめつき反状の電流効率が、表面のめつき反状の電流効率よりも高くなるという状況を実現できることが明らかとなった。

〔実施例 4.2〕基板 4 を用いて、ビルドアップ方式の高密度プリント基板への応用を検討した。基板 4 表面に感光性の絶縁層を形成した。その絶縁層の厚みは 50  $\mu\text{m}$  であり、所定の露光・現像処理により、 $\phi 100 \mu\text{m}$  のビアホールを形成した。更に、絶縁層表面を過フッゲン酸を含有するアルカリ処理液で処理し、粗面化した後、Pd コロイドを含有する無電解めつき用の触媒処理ゾロセスで、所定の触媒処理を施した後、無電解めつきを約 2  $\mu\text{m}$  の厚みになるように施した。この無電解めつき層をシート層として、電気めつきを行った。上記電気めつき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01 mol/l の濃度になるように加えたものをめつき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 1.00 リットルの電気めつき液中に浸漬し、電流密度 1.5 A/dm<sup>2</sup> で、60 分間めつきを行った。この時、めつき液はめつき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 1.20 リットルの循環量で循環しており、この循環液によりめつき液は十分に攪拌されている。めつき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、ビアホール底部付近のめつき膜厚が、基板表面のめつき膜厚の 1.5 倍程度になっており、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめつき膜厚を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。更に、本発明によりビアホール接続を行い、2 層のビルドアップ層を形成した基板に、LSI をベタチップ実装した場合の断面模式図を図 6 に示した。本発明により、高密度な配線を、信頼性良く形成することが可能となり、図示したような構成の電子部品が容易に形成可能となった。

〔実施例 4.3〕100  $\mu\text{m}$  角の大きさの基板 5 表面に、エポキシを主成分とする厚さ 2.5  $\mu\text{m}$  の熱硬化性接着剤フィルムをはさみ、厚み 2.5  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム (片面銅箔付き、日立化成工業社製：MCF-5000 1) を加熱圧着した。銅箔の厚みは 12  $\mu\text{m}$  で、接着フィルムとは反対側にくるようにした。接着後、銅箔表面に感光性を有するエッチングレジスト (東京化成工業：OPR-800) を形成し、所定の露光・現像工程によりビアホールを形成したい部分のレジストを除去する。次に、銅箔をエッチングによりパターンニングし、その後、所定の剥離液を用いてエッチングレジストを剥離した。次に、ビアホールを加工した。ビアホール加工にはエキシレーザを用いた。幅 20  $\mu\text{m}$  のレーザ光を、基板表面より照射した。基板表面の銅箔がバズクになり、銅箔のパターンニングされた部分のみが加工される、いわゆるコンフォーメラス法でビアホールを形成した。この時

形成したビアホールは、大きさ  $\phi 50 \mu\text{m}$ 、2mm ピッチで合計 2500 穴である。その後、基板全面に銅をスパッタ法により、厚み約 2  $\mu\text{m}$  形成した。このスパッタで形成した銅をシート層として、電気めつきを行った。上記電気めつき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01 mol/l の濃度になるように加えたものをめつき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 1.00 リットルの電気めつき液中に浸漬し、電流密度 1.5 A/dm<sup>2</sup> で、60 分間めつきを行った。この時、めつき液はめつき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 1.20 リットルの循環量で循環しており、この循環液によりめつき液は十分に攪拌されている。めつき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、めつき液中での還元電位が銅の電析の電位よりも低い 1. 4-ベンゾキノンを含むめつき液を用いた場合には、ビアホール底部付近のめつき膜厚が、基板表面のめつき膜厚の 1.5 倍程度になっており、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめつき膜厚を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。

〔実施例 4.4〕100  $\mu\text{m}$  角の大きさの基板 6 表面に、エポキシを主成分とする厚さ 2.5  $\mu\text{m}$  の熱硬化性接着剤フィルムをはさみ、厚み 2.5  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム (片面銅箔付き、日立化成工業社製：MCF-5000 1) を加熱圧着した。銅箔の厚みは 12  $\mu\text{m}$  で、接着フィルムとは反対側にくるようにした。接着後、銅箔表面に感光性を有するエッチングレジスト (東京化成工業：OPR-800) を形成し、所定の露光・現像工程によりビアホールを形成したい部分のレジストを除去する。次に、銅箔をエッチングによりパターンニングし、その後、所定の剥離液を用いてエッチングレジストを剥離した。次に、ビアホールを加工した。ビアホール加工にはエキシレーザを用いた。幅 20  $\mu\text{m}$  のレーザ光を、基板表面より照射した。基板表面の銅箔がバズクになり、銅箔のパターンニングされた部分のみが加工される、いわゆるコンフォーメラス法でビアホールを形成した。この時形成したビアホールは、大きさ  $\phi 50 \mu\text{m}$ 、2mm ピッチで合計 2500 穴である。その後、ビアホール底部の 3 層構造の最上層にあるクロム層を、1.8% 塩酸水溶液により除去した。次に、基板全面に銅をスパッタ法により、厚み約 2  $\mu\text{m}$  形成した。このスパッタで形成した銅をシート層として、電気めつきを行った。上記電気めつき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01 mol/l の濃度になるように加えたものをめつき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 1.00 リットルの電気めつき液中に浸漬し、電流密度 1.5 A/dm<sup>2</sup> で、60 分間めつきを行った。この時、めつき液はめつき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 1.20 リットルの循環量で循環しており、こ

の循環液によりめつき液は十分に攪拌されている。めつき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、めつき液中での還元電位が銅の電析の電位よりも低い 1. 4-ベンゾキノンを含むめつき液を用いた場合には、ビアホール底部付近のめつき膜厚が、基板表面のめつき膜厚の 1.5 倍程度になっており、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめつき膜厚を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。

〔実施例 4.5〕基板 4 を用いて、ビルドアップ方式の高密度プリント基板への応用を検討した。基板 4 表面に感光性の絶縁層を形成した。その絶縁層の厚みは 50  $\mu\text{m}$  であり、所定の露光・現像処理により、 $\phi 100 \mu\text{m}$  のビアホールを形成した。更に、絶縁層表面を過フッゲン酸を含有するアルカリ処理液で処理し、粗面化した後、Pd コロイドを含有する無電解めつき用の触媒処理ゾロセスで、所定の触媒処理を施した後、次亜リン酸を還元剤とした無電解ニッケルめつきを約 2  $\mu\text{m}$  の厚みになるように施した。この無電解ニッケルめつき層をシート層として、電気ニッケルめつきを行った。上記電気ニッケルめつき液に、1. 4-ベンゾキノンを 0.01 mol/l の濃度になるように加えたものをめつき液として用いた。基板を超純水にて洗浄後、1. 4-ベンゾキノンを添加した総量 1.00 リットルの電気ニッケルめつき液中に浸漬し、電流密度 1.5 A/dm<sup>2</sup> で、60 分間めつきを行った。この時、めつき液はめつき槽外部のろ過ファルターとの間を、毎分 1.20 リットルの循環量で循環しており、この循環液によりめつき液は十分に攪拌されている。めつき後基板を取り出し、断面を観微鏡観察した。その結果、めつき液中での還元電位がニッケルの電析の電位よりも低い 1. 4-ベンゾキノンを含むめつき液を用いた場合には、ビアホール底部付近のめつき膜厚が、基板表面のめつき膜厚の 1.5 倍程度になってお

り、十分な接続が確保できた。以上の結果より、本発明により、ビルドアップ基板のビアホール接続に対し、ビアホール内部のめつき膜厚を厚くでき、ビアホール接続信頼性の高い基板が確保できることが明らかとなった。更に、本発明によりビアホール接続を行い、2 層のビルドアップ層を形成した基板に、LSI をベタチップ実装した場合の断面模式図を図 6 に示した。本発明により、高密度な配線を、信頼性良く形成することが可能となり、図示したような構成の電子部品が容易に形成可能となった。

〔発明の効果〕高アスペクト比の穴や溝を有する基板のメタライズに、本発明のめつき液およびめつき方法を用いた場合、穴や溝の内部のめつき膜厚を、表面に比べ厚くすることができ、これにより、信頼性の高い配線や層間接続層を形成可能となる。

〔図 1〕本発明を実施する場合の工程と、結果を示した断面模式図。

〔図 2〕本発明を実施しない場合の断面模式図。

〔図 3〕本発明を実施しない場合の断面模式図。

〔図 4〕本発明を実施しない場合の断面模式図。

〔図 5〕本発明を実施する場合の工程と、結果を示した断面模式図。

〔図 6〕本発明を適用した実装基板の断面模式図。

〔符号の説明〕

1…シリコン基板、2, 8, 15, 19, 24…絶縁層、3…穴または溝、4…バリア層、5…シート層、6, 9, 16, 22, 26…めつき析出金属、7, 10, 14, 18, 23…基板、20, 25…ビアホール、21…無電解めつき層またはダイレクタブレーション処理層、27…LSI チップ、28…はんだ、29…スルーホール、30…配線、31…ソルダーレジスタ。

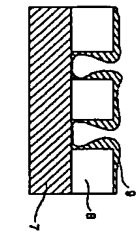


図 2

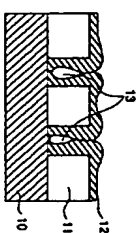


図 3

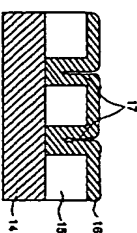


図 4

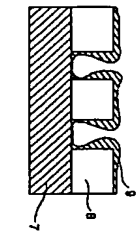


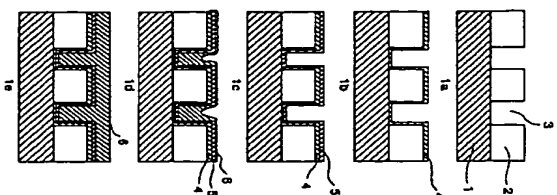
図 2

図 3

図 4

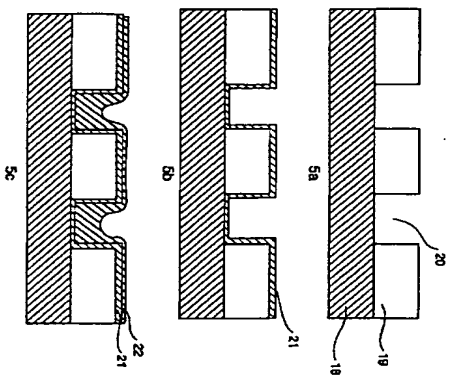
【図 1】

図 1



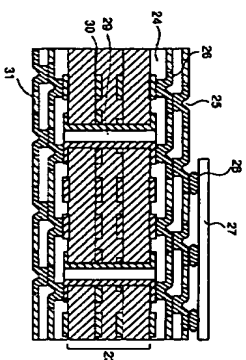
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 栗田 晋一  
東京都青梅市今井226番地 株式会社日立  
製作所デバイス開発センター内